7. 63-95446, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., GO3C 7\*38; GO3C 7\*26

63-95446

L3: 7 of 14

### ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

63-95446

3.2

L3: 7 of 14

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, I is a nonmetal atomic group necessary for forming a mitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, anyl or anylsulfonyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ling, (m) is an integer of O.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming a 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom. Thus, the discoloration and decoloration of the magenta dye image against light are prevented at the same time.

# ⑲日本国特許庁(JP)

@特許出顧公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-95446

⊕int,Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/38 7/26 7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全22頁)

図発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

②特 類 昭61-241743

**②出 類 昭61(1986)10月11日** 

母発 明 者 杉田 告 一 砂発 明 者 吉 本 真豆 砂発 明 者 島田 尚子 砂発 明 者 金 子 豊 砂発 明 者 Л 敏 コニカ株式会社 の出 頭 人 30代理人 弁理士 市之類 宮夫 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

### 明 和 1

# 1. 発明の名称

色素画像の光整牢性が改良されたハロゲン化 銀写真感光材料

# 2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化粧写真感光材料。

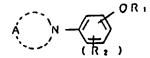
# - 股式 [ M - I ]

[式中、乙は含葉素複素環を形成するに必要な 非金属原子群を表わし、該乙により形成される環 は置換器を有してもよい。

X は水素原子または発色環像主義の微化体との 反応により離脱しうる甚を表わす。

またRは水素原子または躍挽基を表わす。〕

# - 股式[I]



【式中、R: はアルキル基、シクロアルキル及、アルケニル基、アリール数、投票成益、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニルはを表わし、R2 はペンゼン頃に登録可能な基を表わす。 ■ は O ~ 4 の弦及を表わす。 ■ が 2 以上のとき、R2 は同一であっても異なってもよく、R2 阿志で頃を形成してもよい。 R2 は - O R1 と頃を形成してもよい。

A は 意素原子とともに 5 ないし 8 費買を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。〕

# 3. 発明の詳細な説明

[ 遊桑上の利用分野]

本規則は形成される色素配像が無や光に対して 安定で、しかもステインの発生が防止されたハロ ゲン化組写真感光材料に関する。

[現明の利用]

ハロゲン化磁写真感光材料より得られる色素面色は、長時間光に載されても、高温、高温下に保存されても安確色しないことが望まれ、また、ハロゲン化磁写真感光材料の未発色部が光や湿熱で黄变(以下、Yーステインと称する)しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカプラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロペンズィミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未見 色部の意思によるY-スティン、色素画像部の光 による硬色がイエローカプラーやシアンカプラー に比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、1、2ーピラゾロー5ーオン類である。この1、2ーピラゾロー5ーオン類のマゼンタカプラーから形成される色素は550nm 付近の重吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するため

プラー、リサーチディスクロージャーNo.24,626 に記載の1H-ピラゾロ【1.5-c】-1.2. 3 - トリアソール型カプラー、特開的 59-162548 另、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,531に 記載の1H-ィミダソ【1.2-b】-ピラゾー ル型カプラー、特別昭60-43659号、リサーチ・デ ィスクロージャーNo.24,230記載の1Hーピラゾ ロ〔1、5~b〕ピラゾール型カプラー、特開昭 60-33552月、リサーチ・ディスクロージャー N 0.24,220記載の1H‐ピラソロ【1.5‐d】 テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが 建築されている。これらの内、1H-ピラソロ [5,1-c]-1,2,4-トリアソール型カ プラー、1H-ピラゾロ[1.5-b]-1.2. 4-トリアゾール型カプラー、1H~ピラゾロ (1.5-c )-1.2.3-トリアソール型カ プラー、1H-ィミダゾ [ 1 , 2 - b ] ピラゾー ル型カプラー、1H-ピラゾロ【1.5-4 】ピ ラソール型カプラーおよび1H-ピラソロ【1. 5-4 1 テトラソール型カプラーから形成される

に種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1.0 59,994号等に記載されている1.2ーピラゾロー 5ーオン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタ カプラーは上記閣吸収が小さく、特にプリント用 カラー面数を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、面像保存性、特に光に対する色素面像の空中性が著しく劣っており、未発色部のY-ステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカアラーの430nm 付近の開吸収を減少させるための別の手段として、英国特許 1.047,612号に記載されているピラゾロベンズイミダゾール版、米国特許 3,770,447号に記収のインダゾーン類、また周 3,725,067号、英国特許 1,252,418号、周 1,334,515号に記載の1 Hーピラゾロ【5・1ーc】ー1・2・4ートリアゾール型カプラー、特開昭 59-171956号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,531に記収の1 Hーピラゾロ【1,5ーb】ー1・2・4ートリアゾール型カ

色素は、430mm 付近の副吸収が前記の3位にアニリノ基を有する1、2~ピラソロー5~オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、魚、温度に対する未発色部のY~スティンの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する空中性は著しく近く、その上、前記色素は光により変色し易く、 符にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性色を著しく異なうものである。

また、特別的 59-125732号には、1 H - ピラソロ (5 . 1 - c ) - 1 . 2 . 4 - トリアソール型マゼンタカプラーに、フェノール系化合物を併用することにより、1 H - ピラゾロ (5 . 1 - c ) - 1 . 2 . 4 - トリアゾール型マゼンタカプラーから 得ら これるマゼンタ色素面像の光に対する 選集されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素面像の光に対する 観色を

防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが望められた。

また、特別昭 61-72246号には、ビラソロアゾール型マゼンタカプラーに、アミン系化合物を併用することにより、ビラゾロアゾール型マゼンタカプラーより得られるマゼンタ色素画像の光に対する磁色を防止すると関時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素面像の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する磁色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

# [発明の目的]

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の翻吸収がなく、マゼンタ色素面配の光に対する型中性が著しく改良されたハロゲン化量写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、危急に対して未発 色感のY - ステインの発生が防止されたハロゲン 化銀写真感光材料を提供することにある。

### [発明の構成]

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光は 料に下記一段式 [M - I] で表わされるマピンタ カプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せし めることによって遊成される。

### - 股式 [ M - I ]

式中、乙は含質素複素減を形成するに必要な非 金属原子群を扱わし、該乙により形成される環は 置換益を有してもよい。

X は水煮原子または発色現象主導の酸化体との 反応により難顾しうる様を表わす。

またRは水素原子または置換器を表わす。



# 一般式[]]

$$A \longrightarrow N \longrightarrow OR$$

式中、R: はアルキル為、シクロアルキル為、アルケニル為、アリール数、投票は益、アシル為、行政投化水素基、アルキルスルホニル超又はアリールスルホニル型を表わし、R2 はペンゼン頃に 環境可能な話を表わす。B は O ~ 4 の整数を表わす。B が 2 以上のとき、R2 は同一であっても異なってもよく、R2 同志で聞を形成してもよい。

↑は既素原子とともに5ないし8員頃を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。



# [発明の具体的構成]

本告明に係る前記一投式 [M - []

# 一投式 [M-1]



で表わされるマゼンタカプラーに於いて、 乙は合 登業複素環を形成するに必要な非金属原子群を表 わし、該乙により形成される環は置換器を有して もよい。

X は水素原子又は発色現像主要の数化体との反応により無限しうる番を表わす。

又Rは水素原子又は置換器を表わす。

Rの表わず置換器としては特に調及はないが、 代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、ア シルアミノ、スルネンアミド、アルキルチオ、ア リールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各 着が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシ クロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホ ニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カル パモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、 アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルパモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、クレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニル、ヘテロ選チオの各番、ならびにスピロ化合物残器、有強炭化水素化合物

Rで表わされるアルキル番としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。 Rで表わされるアリール番としては、フェニル 強が好ましい。

Rで扱わされるアンルアミノ苦としては、アルキルカルボニルアミノ番、アリールカルボニルアミノ番、アリールカルボニルアミノ苦等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ番、アリールスルホニルアミノ番、アリールスルホニルアミノ番等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリールチオ 毎におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等。

アシルオキシ番としてはアルキルカルボニルオ キシ番、アリールカルボニルオキシ番等;

カルパモイルオキシ苦としてはアルキルカルパ モイルオキシ苦、アリールカルパモイルオキシ苦 等:

ウレイド番としてはアルキルクレイド番、アリールウレイド益等:

スルファモイルアミノ番としてはアルキルスルファモイルアミノ番、アリールスルファモイルアミノ番、アリールスルファモイルアミノ番等;

へテロ環番としては5~7貝のものが好ましく、 具体的には2 ーフリル番、2 ーチェニル番、2 ー ビリミンニル番、2 ーペングチアソリル基本:

、テロ現オキシ番としては5~7貝のヘテロ環 を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6 ーテトラヒドロピラニルー2ーオキシ番、1ープ ェニルテトラゾールー5ーオキシ番等;

へテロ環チオ芸としては、5~7月のへテロ環 チオ芸が好ましく、例えば2ーヒリジルチオ芸、 で汲わされるアルキル書、アリール書が挙げられる。 る。

Rで受わされるアルケニル番としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル番としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル番は直領でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル番としては、 炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。

Rで受わされるスルホニル着としてはアルキル スルホニル華、アリールスルホニル華寺;

スルフィニル芸としてはアルキルスルフィニル 芸、アリールスルフィニル芸等;

ホスホニル番としてはアルキルホスホニル番、アルコキシホスホニル番、アリールオキシホスホニル番等。

アシル苺としてはアルキルカルポニル番、プリ ールカルポニル芸等;

カルパモイル苔としてはアルキルカルパモイル 基、アリールカルパモイル芸等;

スルファモイル番としてはアルキルスルファモ

イミド番としてはコハク酸イミド番、3ーヘプ タデシルコハク酸イミド番、フタルイミド番、ブルタルイミド番等;

スピロ化合物残器としてはスピロ [3.3] へ プタンー1ーイルを;

有機炭化水素化合物残器としてはビシクロ [2.2.1] ヘプタンー1ーイル、トリシクロ [3.3.1.1 \*\*\* ] デカンー1ーイル、7.7ーツノチルービシクロ [2.2.1] ヘプタンー1ーイル等が挙げられる。

Xの扱わす発色現像主要の酸化体との反応により脱裂しうる番としては、例えばハロアン原子 (塩素原子、臭素原子、ファ素原子等)及びアルコキン、アリールオキン、ヘテロ環オキン、アシルオキン、アルコキンカルボ ニルオキシ、アリールオキシカルポニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、アルキルオキシチオカルポニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含葉ペテロ環、アルキルオキシカルポニルアミノ、カルポキシル、

(Ri' は前記Rと同義であり、 Z' は前記 Z と問表であり、 Ri' 及び Ri' は水素原子、 アリール芸、 アルキル番叉はヘテロ翼番を汲わす。 ) 等の各番が挙げられるが、 好ましくはハロゲン原子、 特に塩素原子である。

又乙又は乙'により形成される含窒素復業選と しては、ピラゾール環、イミデゾール環、トリア ゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、貧足 環が有してもよい置換器としては貧配Rについて

[W-M] 224-

$$R = \begin{pmatrix} X & H \\ N & N \end{pmatrix}$$

前記一般式 [MーI] ~(MーVI) に於いてR。 ~R。及びXは前記R及びXと同義である。

又、一投式 [M-1] の中でも好ましいのは、下記一投式 [M-VI] で表わされるものである。

一投式 [M-W]

$$\begin{array}{c} R \\ \downarrow \\ N \\ N \\ \end{array}$$

式中 $R_{i}$ , X及U Z , は一姓式  $\{M-1\}$  におけるR , X Z U Z と同義である。

前記一投式 [M - II] ~ [M - 7I] で表わるれるマゼンタカプラーの中で特に好ましいものは一 投式 [M - II] で表わるれるマゼンタカプラーで ある。

前記技業環上の型換器R及びR,として及らび こしいのは、下記一般式 [MーII] により扱わされるものである。 述べたものが挙げられる。

一姓式  $\{M-1\}$  で送わされるものは更に具体的には例えば下記一般式  $\{M-1\}$  ~  $\{M-71\}$ により扱わされる。

一姓式 [M-II]

$$R : \bigvee_{N=N-1}^{X} H_{N}$$

一姓式 [M - 0]

$$R : \bigvee_{N = N - N}^{X} H R$$

一姓式 [M-II]

一般式[M-V]

$$R : \bigvee_{N=N}^{X} \stackrel{H}{\underset{R}{\underset{}}} R,$$

一位式[M-N]

一般式[M-图]

式中R→R→R→及びR→はそれぞれ育記Rと周復である。

一位式 [M-II] の中でも好ましいのは、

(i) R。~R:1の中の少なくとも2つがアルキル器の場合、(ii) R。~R:1の中の1つ列之ばR:1が水業原子であって、他の2つR。とR:1が結合して祖元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、R。~ R ii の中の 2 つがアルキル番であって、他の 1 つが水 景原子又はアルキル番の場合である。

又、一般式 [Mーl] における乙により形式を

れる環及び一般式 [MーH] における Z. により 形成される環が有してもよい重換器、差びに一般 式 [MーH] ~ [MーH] における R. ~ R. と しては下記一位式 [MーX] で扱わされるものが 行ましい。

# 一投式 [M-X]

- R'- SO; - R'

式中R! はアルキレン蓄を、R! はアルキル毒、 シクロアルキル番叉はアリール番を表わす。

R! で示されるアルキレン器は好ましくは直復 部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし 6であり、直復。分岐を関わない。

R: で示されるシクロアルキル番としては 5 ~ 6 貝のものが好ましい。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以下亲自

2

3

\*-so.-(\_\_)-oH

H,C H N N CH,CH,SO,CH,CH

H,C | H | CH:
N | CH:

6

й—й— с-сн.so.с..н., сн,

H,C CH H OC,H,
H,C N N N (CH<sub>2</sub>),SO<sub>2</sub>

10

H,C

CH

N

CHCH,CH,SO,C,,H,,,
CH,

H,C CH H CH,
N CH,
N CH,
CH,
CH,

H,C H NHSO,CF,

H,C CH H NN N CH,CH,SO, WHSO,C,H,

1 4

2 1

2 2

2 3

2 4

2 5

以下余白

36

3 2 
$$\longrightarrow$$
 CONH  $\stackrel{H}{\underset{N}{\longrightarrow}}$   $\stackrel{O(CH_1)_1OC_4H_1}{\longrightarrow}$   $\stackrel{O(CH_1)_1OC_4H_1}{\longrightarrow}$   $\stackrel{O(CH_1)_1OC_4H_1}{\longrightarrow}$ 

NHCONH (CH.),0 Ct

以上の本発明に係るマゼンタカプラーの代表的具体例の他に、本発明に係るマゼンタカプラーの具体例としては特徴的 61-9791号明報書の第66 頁~ 122頁に記載されている化合物の中でNo.1~4.6.8~17.19~24.26~43.45~59.61~ 104. 106~ 121. 123~ 162. 164~ 223で示されるマゼンタカプラーを挙げることができる。

以下流白

前記一般式 [M-1] で表わされるマゼンタカプラー(以下、本発明のマゼンタカプラーという) はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of the Chemical Society) . パーキン (Perkin ) 【 (1977) . 2047~2052、米団特許 3,725,067号、特別町59-99437号、周58-4 2045号、周59-162548号、周59-171956号、周60-33552号、周60-43659号、周60-172982号及び周60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本 発明のマゼンタカプラーは通常ハロゲン化器 1 モル当り 1 × 1 0 <sup>-3</sup> モル~ 1 モル、好ましくは 1 × 1 0 <sup>-2</sup> モル~ 8 × 1 0 <sup>-1</sup> モルの範囲で用いる ことができる。

また本発明のマゼンタカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することもできる。

本見明者等は、鋭意検討の結果、本見明の一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーと共に、本発明の一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカプラーから得られるマゼンタ色素面配の光に 対する安定性が飛電的に向上する事を見い出した のである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記 一般式 [I]で示される化合物は、本発明に係る マセンタ色素面像安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカプラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素面を安定化剤はマゼンタ色素面を安定化剤はマゼンタ色素面を安定化剤はマゼンタ色素面をの光による退色防止効果を有している。

一般式(I)で表わされる化合物について説明 する。

一般式 [ I ] において、 R 1 で表わされるアルキル基は炭素数 1 ~ 2 4 の直接または分岐類のアルキル基 ( 例えばメチル基、エチル番、イソプロピル基、 L - プチル基、 2 - エチルヘキシル基、ドデシル基、 t - オクチル基、 ペンジル基等) が好ましい。

R1 で表わされるシクロアルキル基は炭素数5~24のシクロアルキル基(例えばシクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R: で表わされるアルケニル基は炭素数3~ 24のアルケニル基(例えばアリル基、2.4~ ペンテジエニル基等)が好ましい。

R: で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R: で表わされる複素収益としては例えばピリジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R: で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ペンゾイル基等が挙げられる。

R: で表わされる有機炭化水素基としては例えばビシクロ〔2.2.1〕ヘプチル器等が挙げられる。

R:で表わされるアルキルスルホニル基としては別えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基をはつてに例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

Riで表わされるこれらの各基はさらに遺換益

を有するものも含み、例えばアルキン基、アルコキシ基、アルコキシ基、アルコキシーンをは、アルカンスをは、アルカンスをは、アルカンスをは、アルカンをは、アルカンをは、アルカンをは、アルカンをは、アルカンをは、アルカンをは、アルカンをは、アルカンをは、アンルカンをは、アンルカンをは、アンルカンをは、アンルカンをは、アルキルをは、アルキャルをは、アルキルをは、アルキルをは、アルキルをは、アルキルをは、アルキルをは、アルキャルをは、アルキャルをは、アルカンのは、アルカンをは、アルカンののは、アルカンのののは、アルカンのののは、アルカンののののは、アルカンののののののののののののののののののののののののののののののののののの

一般式〔Ⅰ〕において、 R 2 で表わされるペン せンほに置換可能な基は、 代表的なものとしてハ ロゲン原子、アルキル基、アリール 2 5 、アリールオキシ基、アルキルチオ器、 アリールポーン 5 、アルキルカルボニル 5 、 カルバモイル器(例えばアルキルカルバモイル 5 、 アリールカルバモイル 5 、アリールウレイド器、 アリールウレイド器、 アリールウレイド器、 アリールウレイド器 5 、

R」として好ましいものはアルキル基である。

スルファモイル場(例えばアルキルスルファモイル場、アリールスルファモイル場等)、アミノ場を含む)、アルキルスルホニル場、アリールスルホニル場、ニトロ場、シアノ は、カルボキシル場等が挙げられるが、これらのうちによっている。R2 で表わされるはよらに重換器を有していてもよい。

Aにより形成される5ないしい8員ほとしては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン等が挙げられる。これらの環は試換器を有するものも含み、環換器の例としては、前記したR1で表わされる器の重換器の例と個性なものを挙げることができる。

-OR: はA、N-に対して任意の位置にある

ことができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式 [ I ] で表わされる本発明のマゼンタ色素面像安定化剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

以熟色

# 特開昭63-95446 (13)

群放エチル200cc を加え、水洗を3回行なった。 酢酸エチルを減圧除去したのち残恵をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶16.5g を得た。

**建点54~55℃** 

この物質をFDマススペクトル及びNMRで両足したところ例示化合物(11)と同一のものであることが確認された。

本足明のマゼンタ色素画像安定化剤の使用量は、 本発明のマゼンタカプラーに対して5~ 300モル %が好ましく、より好ましくは10~ 200モル% である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ · 色素直数安定化剤は関一層中で用いられるのが好ましいが、 33カプラーが存在する間に原接する間 中に33安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素蔵像安定化別等の確水性化合物は、固体分及法、ラテックス分及法、水中議論型乳化分散法等程々の方法を用いてハロゲン化盤写真感光材料へ返加することができる。例えば水中油油型乳化分

以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示す。 合成例1 [例示化合物(1)の合成]

エタノール 200cc に 世間カリウム 15.4g と 1。4 ー ジプロムプタン 21.6g を 版加し、 空間関邦下、 p ー テトラデシルオキシアニリン 30.5g を 1 〇分間で加えた。この反応度を 2 〇時間環境した设、建造し、エタノールを減圧除去した。これに計設エチル 200cc を加え水洗を 3 回行なった。計設エチルを減圧像去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶 17.5g を 得た。

**融点61~62℃** 

この物質をFDマススペクトル及びNMRで向定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

合成例2 [例示化合物(11)の合成]

エタノール 200cc に炭融カリウム 15.4g とビス(クロロエチル) エーテル 14.3g を添加し、至温機件下、p ードデシルオキシアニリン 27.7g を10分間で加えた。この反応液を20時間透流した後、濾過しエタノールを減圧除去した。これに

政法は、マゼンタカプラー等の疎水性器加物を通常、沸点的 150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じ低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの酸水性パインダー中に界面透性剤を用いて乳化分散した後、目的とする類水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の他に更に特願的 61-188344号明相似の第 106~ 120頁に記載されているマゼンタ色素画像安定化剤、即ち、岡明報書の一般式【X E】で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色素質像安定化別に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以名字条白

$$PH = 1$$

снь снь

PH - 11

PH - 12

PH - 6

PH - 7

PH - 8

PH - 13

PH - 14

PH - 15

PH - 16

以下东白

乳 別題ならびに非感光性層が支持体上に適宜の理 改及び層順で機理した構造を有しているが、 数数 な及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変 更しても食い。

イエローカプラーとしては、ベンソイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2.875.057号、同 3.265.506号、周 3.408.194号、同 3.551.155号、同 3.582.322号、同 3.725.072号、同 3.891.445号、西独特部 1.547.868号、西独出版公開 2.219.917号、同 2.261.361号、同 2.414.006号、英国特許 1.425.020号、特公昭、51-10783号、特開昭47-26133号、周 48-73147号、同 51-102636号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87650号、同 52-82424号、周 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、 ナフトール系化合物などを用いることができる。 その具体例は、米国特許 2.369.929号、周 2.434 このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素面色安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用することである。

適量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素理像 安定化剤と併用した場合は、併用による相對効果 が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化型写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化程写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの名カプラーを含有するハロゲン化组

,272号、周 2,474,293号、周 2,521,908号、周 2,895,826号、周 3,034,892号、周 3,311,476号、周 3,458,315号、周 3,476,563号、同 3,583,971号、周 3,591,383号、周 3,767,411号、周 4,004,929号、西独特許出版(OLS) 2,414,830号、周 2,454,329号、特质昭48-59838号、周51-26034号、周 48-5055号、周 51-146828号、周52-69624号、周52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤(以下本発明のハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化鉛として臭化型、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化組乳剤は、競貨増感法、セレン増感法、選元増感法、員金属増感法などにより化学増惠される。

本発明のハロゲン化観乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、 所望の波長域に光学的に増越できる。 本発明のハロゲン化銀写賞選光材料には、色カアリ防止剤、硬度剤、可型剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカペンジャー、 塩染剤、現像促進剤、環像遅延剤、蛍光増白剤、 マット剤、消剤、帯電防止剤、界面低性剤等を任 ほに用いることができる。

本発明のハロゲン化観写真感光材料は、種々ののカラー現象処理を行うことにより画像を形成することができる。

# [発明の具体的効果]

本発明のマゼンタカアラーとマゼンタ色素画像 安定化剤を含有するハロゲン化組写真感光材料に よれば、従来、特に光、熱、湿度に対し整牢度が 小さいマゼンタ色素画像の整牢性を向上させ、具 体的には、光に対する、褐色、光、熱、湿度に対 する未発色部のY-スティンの発生が良好に防止 されるものである。

以注象自

頁 2.3mg/100cm)に、それぞれ代えた以外は同 後にして試料No. 4、7、10を得た。

上記試料4、7、10において、それぞれ的記
マセンタ色素画像安定化別として比较化合物-1
をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料5、8、11を得、さらに比較化合物-1に代えて、本発明のマセンタ画像安定化用11をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料6、9、12を得た。

KINA B

# [発明の具体的支護例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の遺様がこれにより限定されるものではない。

#### 变施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100cm)、下記に示すマゼンタカプラー(1)( 6.0mg/100cm)を2。5ージーtertーオクチルハイドロキノン( 0.8mg/100cm)と共にジプチルフタレート( 5.0mg/100cm)に溶解し乳化分放した後、塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%、速布銀魚 3.8mg/100cm)と混合し速布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素面像安定化剤として、 比較化合物 - 1 をマゼンタカプラーと等モル添加 した試料2を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ西級安定化剂1 1をカプラーと等モル器加して試料3を得た。

上記試料1のマゼンタカプラーを本発明のマゼンタカプラー例示No.9、20、46(連布組

上記で特に試料を常法に従って光学規を通して 露光後、次の工程で処理を行った。

[初近工器]	处理造成	<b>处理時間</b>
<b>竞色观叠</b>	3 3 °C	3 73 0 19
漂白定着	3 3 C	1 9 3 0 9
水 洗	3 3 °C	3 <del>/)</del>
吃 鬼	50~80°C	2 分
	A + N T A 3 N T 5	

### [ 穿色斑色斑 ]

[元已况 08 02 ]	
ベンラルアルコール	1212
<b>ジェチレングリコール</b>	10 2
党 融 カ リ ウ ム	25 g
臭化ナトリウム	0.6 9
紅水 亞 碘 酸 ナト リ ウ ム	2.0 g
ヒドロキシルアミン殺競塩	2.5 g
N-エチル-N-8-メタンスルホン	
アミドエチルー3-メチル-4-	
アミノアニリン政政場	4.5 g
水を加えて1ℓとし、Na OHにより	pH 10.

[混白足替液]

チオ製器アンモニウム120 gメタ重亜製剤ナトリウム15.0無水亜硫酸ナトリウム3 g

EDTA第2枚アンモニウム塩

水を加えて12とし、 pHを 6.7~ 6.8に興整。 上記で処理された試料 1~11を資度計(小西 六写真工鬼徒式会社製KD-7R型)を用いて君 度を以下の条件で測定した。

上記各項理算試料をキセノンフェードメーターに14日間限制し、色素面後の耐光性と未発色部のYースティンを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高温、高温の雰囲気下に14日間放置し、色素面像の耐湿性と未発色部のYースティンを類べた、排られた結果を第1表に示す。

但し、色素画像の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。 、

# 【残存率】

初速度 1.0に対する耐光、耐湿試験後の色素残留パーセント。

第1表から明らかなように、本発明のカナプラーを使用して作製されたは料4.7。10は型型の3ーアニリノー5ーピラゾペーに型型が、カーを使用して作成されたは関めて発生しているが、光により容易に延色して発明のはある。は45.8。11して作製されたのである。は45.8。11して作製を表面のはからに比較化合物・1を併用して作製を表面のはある。は45.8。なりである。は45.8。なりである。は45.8。なりである。は45.8。なりでは45.8。なりでは45.8。なりは45.8。な

一方、本発明のカプラーと色素面性安定化剤を用いて作製された試料 6。9。12では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素菌性の強色が小さく、また未発色体のイーステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当重型の3ーアニリノー5ーピラソロン型カプラーと比較または本発明の色素菌性安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料 2、3)でも出来なかったことである。

実施例2

[YS]

65 g

耐光、耐湿試験後のYーステインの濃度から、 耐光、耐湿試験的のYーステインの濃度を差し引いた値。

第 1 衰

		色素面像	耐力	i Ė	耐着	性
試巧哲學	カプラー	安定化剂	残存率	YS	残存率	Y S
1 (比 校)	比較カプラー		35%	0.60	88%	0.53
	(1)					
2(比較)	比較カプラー	比较化合物	37	0.59	89	0.56
	(1)	- 1				
3 (比較)	比較カプラー	11	47	0.53	96	0.52
	(1)			i	1	
4 (比 校)	9	-	22	0.06	100	0.07
5 (比段)	9	比较化合物	60	0, 11	102	0.08
	[	- 1			}	
6(本発明)	9	11	78	0.05	101	0.06
7(比较)	20	-	30	0.06	102	0.06
8 (比 被)	20	比较化合物	69	0.08	100	0.07
1		- 1	İ	1	ł	
9 (本発明)	20	11	81	0.05	98	0.06
19 (比段)	46	-	15	0.08	100	0.09
11 (比较)	46	比较化合物	53	0.11	97	0.10
ł	1	- 1		1	!	1
12 (本発明)	46	11	72	0.06	101	0.08

カプラーとマゼンタ色素面像安定化剤を第2表に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように適布し、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

比较カプラー(2)

以下亲白

第 2 表

異ななら	カアラー	色素重色	<b>H</b> ,	£ 13
		安定化剂	残存率	YS
13 (比 (2)	比較カプラー	11	47	0.55
1	(2)	İ		
14 (比较)	比較カプラー	51	45	0.52
	(2)			
15 (比 较)	比較カプラー	PH-8	60	0.55
ł	(2)			
16 (比较)	比較カアラー	PH-10	61	0.51
	(2)			
17(比 校)	18	PH- 8	54	0.13
18 (比 2)	18	PH-10	56	0.14
19 (比 校)	29	PH - 8	62	0.16
20 (比較)	29	PH-10	63	0.15
21 (本発明)	18	1	73	0.06
22 (本兒明)	18	11	77	9.05
23 (本発明)	29	11	76	0.05
24(本発明)	29	53	75	0.05
25 (本発明)	29	59	72	0.07
25(本発明)	29	11	83	0.08
		PH - 8		
27(本発明)	29	11	85	0.10
1		PH-10		
28 (本発明)	29	11	85	0.10
		PH-13		

# 実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした種支持体上に、下記の各層を支持体例から耐火塗設し、多色用ハロゲン化級写真感光材料を作成し、試到29を得た。

### 第1日:背感性ハロゲン化盤乳剤量

イエローカアラーとしてαーピパロイルーαー(2、4 ージオキソー1 ーペンジルイミダソリジンー3 ーイル) - 2 ークロロー5 ー 【 r ー (2、4 ージー 【ーアミルフェノキシ】アチルアミド】アセトアニリドを 6.8mg/100cm、育感性埋臭化成乳剤(臭化銀85モル%含有)を銀に換算して 3.2mg/100cm、カザゼラチンを13.5mg/100cm、及びゼラチンを13.5mg/100cmの適ち付置となるように連設した。

### 第2位:中間四

2.5-ジーヒーオクチルハイドロキノンを
0.5mg/100cm、ジープチルフタレートを 0.5mg/100cm 及びゼラチンを 9.0mg/100cm となる様に塗取した。

(第2表において、試料26、27および28にはモル比で11とPH化合物を2:1の割合で用い、色素画像安定化剤の結晶は他の試料に用いた色素画像交定化剤と同じモル数である。)

また、本発明のカプラーに本発明の色素値像安定化剤及び従来の色素値像安定化剤を併用した場合(試料-26、27、28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用よる相乗効果が明白らかに認められる。

# 第3層:環境性ハロゲン化銀乳剤器

前記マゼンタカアラー例示No. 25を 3.5 mg/100cm 、 環感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%合有)を理に換算して 2.5 mg/100cm 、 ジアチルフタレートを 3.0 mg/100cm 、 及びゼラチンを 12.0 mg/100cm となる様に強設した。

### 第4度:中国歷

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec - プチル-5-t - プチルフェニル) ベンゾトリアゾールを 2.5mg/100cg、ジープチルフタレートを 3.0mg/100cg、2.5-ジーt - オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチン12.0mg/100cg となる様に登録した。

# 第5層:赤感性ハロゲン化组乳剤器

シアンカプラーとして 2 ー [αー(2.4ージー 1ーペンチルフェノキシ) プタンアミド] ー 4.6ージャロロー 5 ーエチルフェノールを 4.2 mg/ 100cg 、 赤感性塩臭化磁乳剤(臭化磁8 0 モル%含有) を難に負揮して 3.0 mg/ 100 cg 、 トリクレジルフォスフェートを 3.5 mg/ 100 cg 及びゼラチ

ンを11.5mg/100cmとなるほに遠設した。

**37 6 四: 中間原** 

|対4層と同じ。

图7图:强贯图

ゼラチンを 8.0mg/100cm となる様に連設した。 上記試料 2.9 において、第3 暦に本発明のマゼンタ色素面像安定化剤を第3 表に示すような割合で低加し、超暦試料 3.0~3.8 を作成し、実施例1 と同様に課光し、処理した後、耐光試験(土セノンフェードメータに 2.0 日間傾射した)を行った。結果を引せて第3 表に示した。

**新 3 表** 

	色素直染	55 ho (2)	マゼンタ色素
战将适号	安定化剂	モル%/カプラー	面投耐光残存得
29 (比 校)	-	-	21%
30 (本程明)	1	50	49
31 (本段明)	1	100	65
32 (本形明)	1	150	80
33 (本定明)	11	50	56
34 (本兒明)	11	100	70
35 (本作明)	11	150	85
36 (本兒町)	53	50	52
37 (本充明)	53	100	67
38 (本程明)	53	150	83

手 統 初 正 翻 (自死) 昭和 63年 1 月 08日

特許庁長官 小川 邦夫殿

1. 単作の表示

似和61年野野園 第241743号

2. 范明の名称

色素画像の光整半性が改良されたハロゲン 化類写真感光材料

3.福正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号名称 (127) コニカ株式会社

化表取磷酸

井手 以生

(昭和62年12月11日付にて

一括名称变更届提出货)

4. 代型人 〒 102

住所 東京都千代田区人及北4丁目1番1月 人及一口坂ビル電話263-9524 氏名 (7614) 弁理士 市之難 宮夫元

5. 福正の対象

明用日の「3、及明の詳細な説明」の異

方式 俊



この結果から、本発明の色柔画を安定化の研究を発明のマゼンタカプラーの色素画を変定に行動であり、その結及は延加度を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の凝色がである。本発明の対力ラーとでカラーバランのイエロー、シアンのカプラーとでカラーバあることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画色安定 別1を、12、13、15、23、25、27、 56、68、94、98、111、113、121、 126、127にそれぞれ置きかえて周様に試験した 結果、いずれの試料もマゼンタ色素の理色が極め で小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバ ランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の 色素画像安定剤が有効に作用していることがわかった。

> 特許出職人 小西六写真工桌株式会社 代 理 人 弁理士 市之湖 宫夫名布牌 表記

6. 雑正の内容

(1) 明期間到55頁、遺籍行列示化合物 (129) の優に下記化合物を追加する。

(2) 明報型第57頁、第4行の「融点54~ 55で」を融点「64.5~65で」と制正する。 以 上